

# Ringspaltung von Azopyrazolonen zu Osazonen und deren oxydative Kupplung mit Farbentwicklern

Von Dr. W. PELZ, Dr. W. PÜSCHEL, Dr. H. SCHELLENBERGER und Dr. K. LÖFFLER

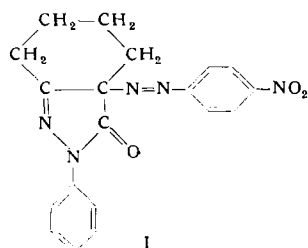
Wissenschaftliches Laboratorium der Agfa, Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. Ulrich Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

5-Pyrazolone, deren Methylengruppe durch Alkyl oder Aryl monosubstituiert ist, kuppeln mit Diazoniumsalzen zu Azokörpern. In alkalischem Medium spalten diese unter Bildung von Bishydrazonen auf. Bishydrazone reagieren mit der oxydierten kupplungsfähigen Form von Farbentwicklern z. B. des Typs N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin unter Abspaltung eines Hydrazinrestes zu Monohydrazonen. Der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus wird diskutiert. Diese Reaktion bietet zusammen mit der bereits bekannten Oxydierbarkeit von Osazonen zu Bisazoäthylenen die Möglichkeit zur Herstellung von direkt positiven Farbstoffbildern auf photographischem Wege.

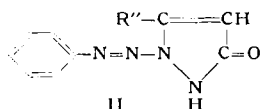
Die Kupplung von 1-Aryl-3-alkyl-pyrazolonen-(5) (im folgenden kurz Pyrazolone genannt) mit Diazoniumsalzen zu Azopyrazolon-Farbstoffen verläuft glatt und ist die Grundlage der Produktion vieler wichtiger Farbstoffe dieser Reihe. Die Zahl der bekannten Verbindungen dieser Klasse ist daher ebenso wie die der wissenschaftlichen Arbeiten und Patentanmeldungen sehr groß.

Dagegen ist über die Reaktionen von Diazoniumsalzen mit Pyrazolonen, die in 4-Stellung durch einen bei der Azokupplung nicht abspaltbaren Rest, z. B. Alkyl oder Aryl, substituiert sind, bisher nur wenig bekannt. Abgesehen von einem Sonderfall, nämlich dem Kupplungsprodukt von diazotiertem p-Nitranilin mit 1-Phenyl-3.4-tetramethylenpyrazolon-(5), dem von *Linstead* und *Wang*<sup>1)</sup> die Formel I



gegeben wurde, sind Kupplungsprodukte von 4-substituierten 1-Phenyl-pyrazolonen mit Diazoniumverbindungen nicht beschrieben. Diese Verbindung wurde zudem von den Autoren nicht rein erhalten und der Konstitutionsbeweis beschränkt sich auf die Umkupplung mit Dimethylanilin zu 4-Nitro-4'-dimethylamino-azobenzol sowie die thermische Zersetzung in das Ausgangspyrazolon, Stickstoff und Nitrobenzol.

In einer späteren Arbeit von *Verkade* und *Dhont*<sup>2)</sup> wurde die Azokupplung von in 1-Stellung nicht substituierten 4-Alkyl-pyrazolonen mit Diazonium-Verbindungen untersucht. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß 1-H-4-Alkyl-pyrazolone in 2-Stellung zu II kuppeln.



Sie bestätigten außerdem Ergebnisse von *Fichter*, *Enzenauer* und *Uellenberg*<sup>3)</sup> und von *Stolz*<sup>4)</sup>, die besagen, daß 1-Aryl-pyrazolone, die als Enol kein freies Wasserstoffatom in 4-Stellung haben, mit Diazoniumsalzen nicht reagieren.

<sup>1)</sup> R. P. Linstead u. A. B. Wang, J. chem. Soc. [London] 1937, 807.

<sup>2)</sup> P. E. Verkade u. J. Dhont, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64, 165 [1945].

<sup>3)</sup> F. Fichter, J. Enzenauer u. E. Uellenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 494 [1900].

<sup>4)</sup> F. Stolz, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 625 [1895].

Wir haben dieses Problem erneut aufgegriffen und das Verhalten 4-substituierter Pyrazolone gegenüber Diazoniumsalzen untersucht. Wir fanden, daß Pyrazolone, die in 4-Stellung durch Alkylreste, wie Methyl, Äthyl, Carboxymethylen, Isopropyl oder durch den Phenylrest einfach substituiert sind, in essigsauerm bis sodaalkalischem, wäßrig-methanolischem Medium in allen Fällen zu schwach gelben Verbindungen kuppeln. Sie können durch Lösen in Methanol bzw. Dioxan und Ausfällen mit Wasser bzw. Petroläther gut kristallisiert und analysenrein gewonnen werden (siehe Tabelle 1).

Während die Substitution mit Alkyl- und Arylresten in 4-Stellung sich auf die Kupplungsfähigkeit nicht auswirkt, werden die Eigenschaften der 4-Alkyl- bzw. -Aryl-pyrazolonazo-Verbindungen wesentlich durch die Substituenten beeinflusst:

1. Der Farbstoffcharakter verschwindet ganz, weil die Konjugation vom Benzolkern zum Pyrazolkern über die Azobrücke unterbunden ist. Wie die UV-Absorptionsspektren (Abb. 1) zeigen, ist bei 4-Alkyl- bzw. -Aryl-pyrazolonazo-Verbindungen im Sichtbaren nur das der Azo-

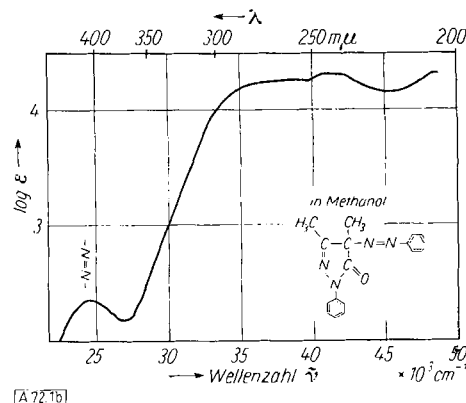
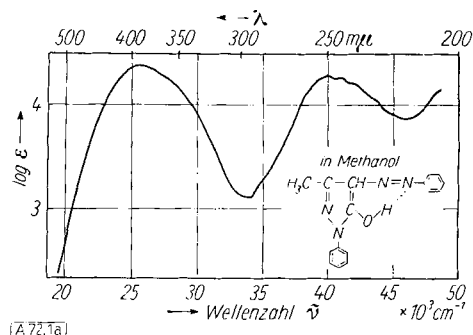


Abb. 1. UV-Spektren von 4-Alkyl- bzw. -Aryl-pyrazolonazo-Verbindungen (in Methanol)



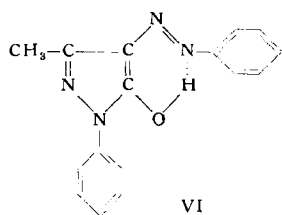
## Spektren

Durch Vergleich von IR-Spektren werden die chemisch ermittelten Befunde bestätigt. Die IR-Spektren der KBr-Preßlinge von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5) zeigen keine Carbonylbande, dafür aber starke, durch Wasserstoffbrücken verbreiterte und verschobene OH-Banden.

In Chloroform sind beide Spektren wiederum untereinander sehr ähnlich und zeigen im Doppelbindungsgebiet deutlich die Carbonylbande bei 1704 bzw. 1708  $\text{cm}^{-1}$  und die beiden Benzolbanden bei 1597 und 1498  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 2 und 3).

Beide Verbindungen liegen also in Chloroform sehr weitgehend in der Ketoform vor.

Beim 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5) (Abb. 4) tritt weder in kristalliner noch in gelöster Form (Chloroform oder Schwefelkohlenstoff) die Carbonylbande auf, weil das Molekül zweifach in der Enolform fixiert ist:



1. durch Konjugation von Azo- und enolischer Doppelbindung, die sich in zwei neuen Banden bei 1655 und 1550  $\text{cm}^{-1}$  äußert und
2. durch Fixierung des enolischen Wasserstoffs in Form einer Wasserstoffbrücke zum Azostickstoff. Die OH-Valenzschwingung ist hier wie in anderen analogen Fällen nicht von den CH-Schwingungen gesondert<sup>4 b)</sup>

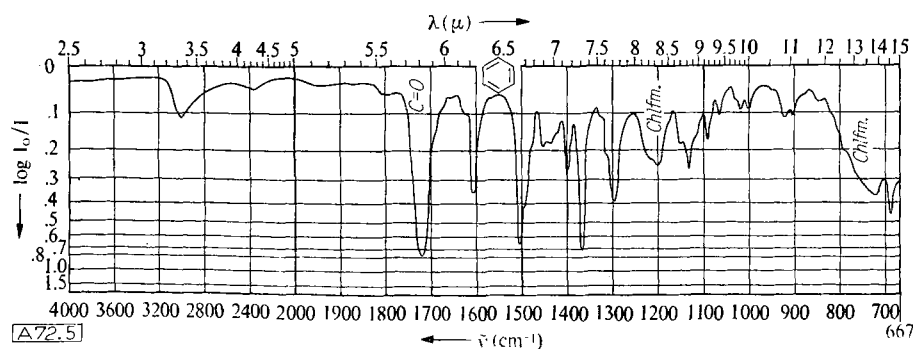


Abb. 5. IR-Spektrum von 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5) (5 % in Chloroform)

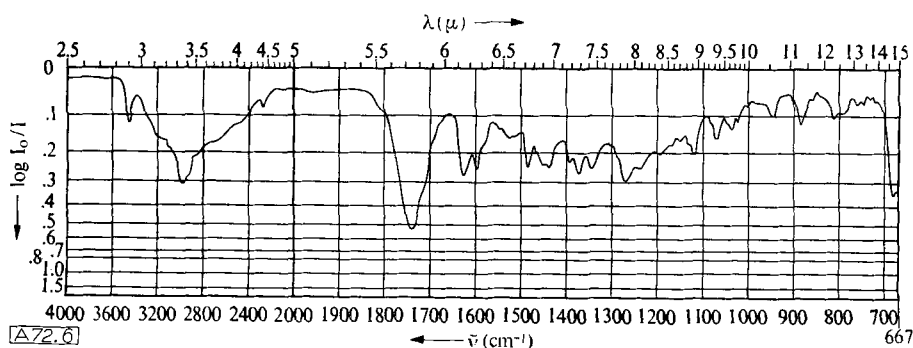
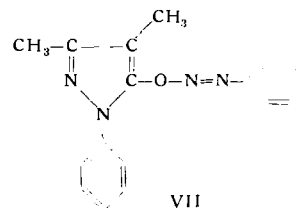


Abb. 6. IR-Spektrum von 3,4-Dimethyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5)

Die IR-Spektren des gelösten und kristallisierten 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-pyrazolons-(5) unterscheiden sich nicht. Beim Vergleich des Spektrums (Abb. 5) dieser Verbindung mit dem des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolons-(5) (Abb. 2) in Chloroform stellt sich heraus, daß bis

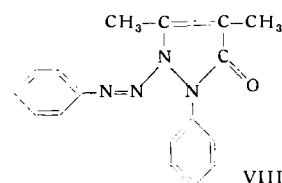
<sup>4b)</sup> Privatmitteilung von Prof. Pestemer.

auf eine kleine Verschiebung der Carbonylbande zu höheren Frequenzen bei 1720  $\text{cm}^{-1}$  (entsprechend einer Verfestigung dieser Bindung) die Banden im Doppelbindungsgebiet gleich sind und auch das übrige Spektrum sehr ähnlich ist. Die Benzolazogruppe kommt im IR-Spektrum nur wenig zum Ausdruck. Das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5) muß also in der Ketoform vorliegen. Damit scheidet der an sich unwahrscheinliche Fall der Kupplung in 5-Stellung zur O-Azoverbindung (VII), wie sie in einigen



speziellen Fällen, z. B. von Dimroth, Leichtlin und Friedemann<sup>5)</sup> gefunden wurde, aus.

Eine Kupplung in 2-Stellung zur Verbindung VIII,



die dann im alkalischen Bereich vor der Spaltung umgelagert wird, scheidet wegen der Erhöhung der Carbonylfrequenz ebenfalls aus, denn in der Verbindung VIII müßte die CO-Frequenz wegen der Konjugation mit der 3,4-Doppelbindung im Bereich der Carbonylbande des Antipyrins, die bei 1655  $\text{cm}^{-1}$  liegt, auftreten. Das Spektrum der Verbindung II (Abb. 6) zeigt eine

deutliche NH-Valenzschwingung bei 3400  $\text{cm}^{-1}$  und eine NH-Deformationsschwingung bei 1533  $\text{cm}^{-1}$ , wie sie sekundären Amiden zukommt. Damit scheidet die Kupplung in 1-Stellung aus. Die Carbonylfrequenz ist, verglichen mit der 1-phenylierten Verbindung, nochmals im Sinne einer Verfestigung auf 1740  $\text{cm}^{-1}$  erhöht. Die Carbonylbande in II müßte aber wegen der Konjugation mit der 3,4-Doppelbindung bei 1624  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Damit ist auch für diese Verbindung die 4-Stellung als Kupplungsstelle sichergestellt.

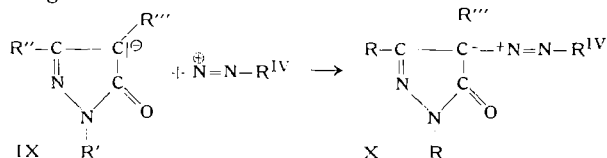
## Reaktionsverlauf

Die Kupplungsreaktion läßt sich wie folgt formulieren: Zunächst bildet sich eine Ionenbeziehung (IX) zwischen Diazoniumkation und dem Anion des 4-substituierten Pyrazolons, entsprechend der Kupplung von CH-

aciden Methylengruppen mit Diazoniumverbindungen. Diese wird z. B. beim Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazolon-(5), durch die Konjugation der beiden über die Azogruppe verbundenen aromatischen Systeme stabilisiert, wobei noch die

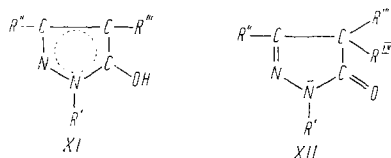
<sup>5)</sup> O. Dimroth, H. Leichtlin u. O. Friedemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1534 [1917].

in Formel VI gezeigte Verfestigung durch die Wasserstoffbrücke hinzukommt. Im Kupplungsprodukt X bestehen diese Stabilisierungsmöglichkeiten nicht, so daß die Ionenbeziehung nur in eine stark polarisierte  $-C=N$ -Bindung übergehen kann.

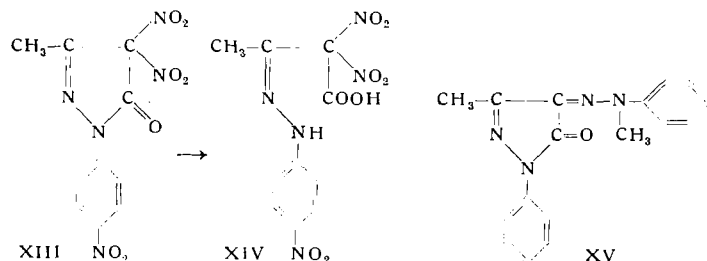


Damit ist auch die Bereitschaft zur Umkupplung und die reduktive Spaltung leicht verständlich. Die Spaltung in die Osazone schließlich ist eine rein basenkatalysierte Hydrolyse der Carbonylhydrazid-Bindung zwischen dem  $\alpha$ -N und dem C-Atom 5.

Diese Spaltung ist kein Sonderfall der hier beschriebenen Pyrazolonazo-Verbindungen, sondern tritt immer dann auf, wenn das Elektronenpaar am  $\alpha$ -Stickstoff nicht zur



Aromatisierung des Pyrazolonringes verbraucht wird, wie in XI, sondern zur Ausbildung der Carbonamidbindung zur Verfügung steht, wie in XII.



So konnten Wislicenus und Göz<sup>6)</sup> zeigen, daß das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dion-(4.5) mit Natronlauge leicht aufgespalten wird. Das Monohydrazon dieses Dions spaltet nicht auf, weil es in Wirklichkeit das 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazolon ist, welches aus den oben beschriebenen Gründen nicht spaltet.

Ebenso konnten Isaki, Sugiura, Yasunaga und Nakasima<sup>7)</sup> das 1-(p-Nitrophenyl)-3-methyl-4.4-dinitro-pyrazolon-(5) unter Hydrazonbildung leicht öffnen (XIII, XIV). Von Carpino<sup>8)</sup> wurde in Übereinstimmung damit gezeigt, daß in 4-Stellung halogenierte Pyrazolone, die keinen Wasserstoff in 4-Stellung haben, leicht mit verdünnter Natronlauge unter Ringaufspaltung in  $\alpha$ -Acetylen- bzw. -Olefin-carbonsäuren übergehen. Durch Methylierung des  $\alpha$ -Stickstoffs im Hydrazinrest (XV) wird die Aromatisierung unmöglich und damit der Heteroring mit Leichtigkeit aufgespalten, wie Auwers und Brennicke<sup>9)</sup> zeigen konnten.

<sup>6)</sup> W. Wislicenus u. H. Göz, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3491 [1911].

<sup>7)</sup> T. Isaki, T. Sugiura, S. Yasunaga u. M. Nakasima, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1421 [1941].

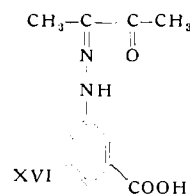
<sup>8)</sup> L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 80, 599, 601 [1958].

<sup>9)</sup> K. Auwers u. A. Brennicke, Liebigs Ann. Chem. 378, 218 [1911].

## Oxydative Kupplung der Osazone mit Farmentwicklern

Diese Ringspaltung der Azoverbindungen öffnet also einen Weg, um zu Osazonen mit verschiedenen Hydrazinresten zu kommen. Besondere Bedeutung kommt diesem Verfahren zur Herstellung von Osazonen zu, die sonst nicht oder nur schwer zugänglich sind<sup>10)</sup>. Wir haben diesen Weg beschritten, um eine Reihe von Osazonen zu synthetisieren, die in der Farbenphotographie von Interesse sind.

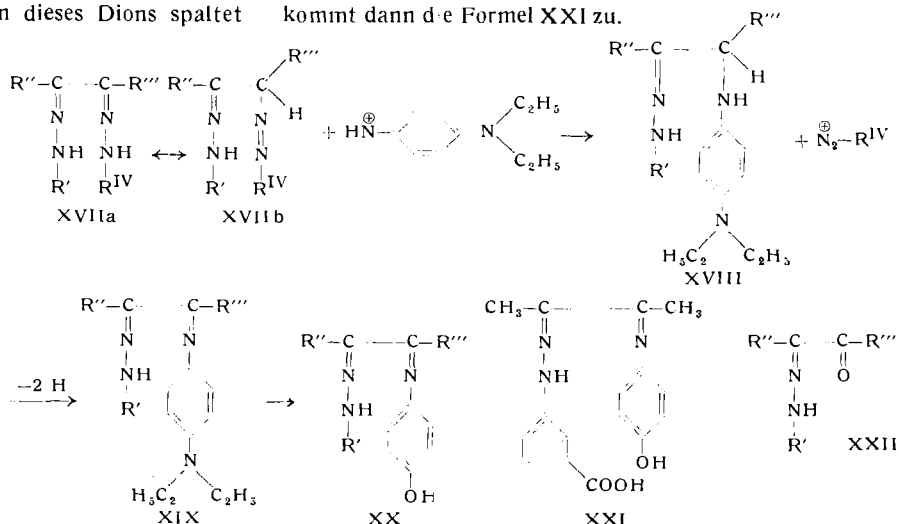
Bei unseren Arbeiten stellte es sich nämlich heraus, daß Osazone bei der oxydativen Kupplung mit Farmentwicklern, z. B. mit N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin, unter Abspaltung eines Hydrazinrestes zu dem praktisch farblosen Monohydrazon reagieren. Ließ man Diacetyl-m-carboxyphenylosazon mit Silberchlorid als Oxydationsmittel reagieren, so konnte bei schnellem Aufarbeiten des Reaktionsansatzes eine sehr instabile, gelbrote Verbindung isoliert werden, deren Analyse die Summenformel  $C_{17}H_{17}N_3O_3$  ergab. Beim Stehen zersetzte sich diese Verbindung bald zu einem dunklen Harz. In schwach saurem Medium, z. B. beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure, konnte daraus das Monohydrazon XVI isoliert werden.



Wurde der Reaktionsansatz nach der oxydativen Kupplung und dem Abtrennen des Silberschlammes unmittelbar angesäuert, so isolierte man das gleiche Hydrazon.

Für die oxydative Kupplung der Osazone mit Farmentwicklern schlagen wir folgenden Reaktionsweg vor:

Das Osazon reagiert in seiner Halbazoform (XVII b) wie eine CH-acide Verbindung, die durch die benachbarte  $-C=N$ -Bindung sowie durch die  $-N=N$ -Gruppe aktiviert ist, in erster Stufe zur Verbindung XVIII, die unter Oxydation in das Azomethin XIX und durch Desaminierung (vgl. Tong<sup>11)</sup>) in XX übergeht. Der Verbindung  $C_{17}H_{17}N_3O_3$  kommt dann die Formel XXI zu.



In schwach sauren Medium tritt Hydrolyse zu dem praktisch farblosen Monohydrazon XXII ein, wie für den Fall von XXI mit der Isolierung von XVI bewiesen wurde.

Diese Reaktion ist eine Parallele zur oxydativen Kupplung CH-acider Verbindungen, die an der Kupplungsstelle

<sup>10)</sup> DBP.-Anm. (A 32235) 11. 6. 1959, Agfa Leverkusen, Erf.: H. Schellenberger, W. Pelz, O. Wahl u. W. Püschel.

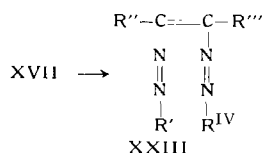
<sup>11)</sup> L. K. J. Tong, J. phys. Chem. 58, 1090 [1954].

durch einen Azorest substituiert sind, z. B. dem 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5) mit Farmentwickler. Sie führt, wie Vittum, Sawdey, Herdle und Scholl<sup>12)</sup> zeigen konnten, unter Abspaltung des Azorestes zum Azomethinfarbstoff.

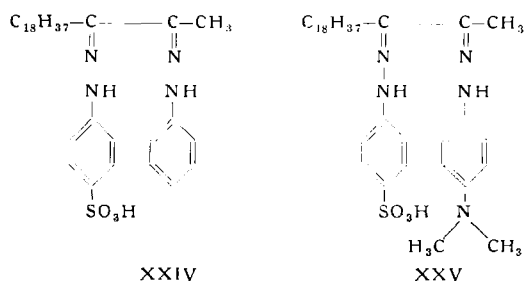
### Praktische Bedeutung

Die Reaktionsfolge der oxydativen Kupplung von Farmentwicklern mit Osazonen auf die farbenphotographische Praxis angewandt bedeutet: setzt man Osazone einer lichtempfindlichen Halogensilber-Emulsionsschicht zu, so werden sie beim Entwickeln dieser Schicht mit Farmentwickler an den Stellen zum Monohydranon zerstört, wo durch das latente Bild der Farmentwickler oxydiert wird. Das Osazon wird also „bildmäßig“ zerstört und man erhält eine direkt-positive, aus dem Osazon bestehende Abbildung, ohne auf einen Kopierprozeß oder eine Umkehrentwicklung angewiesen zu sein.

Osazone sind aber im allgemeinen keine Farbstoffe im Sinne der Farbstoffchemie, da ihre molare Extinktion um Zehnerpotenzen geringer ist als etwa die von Azofarbstoffen. Die mit Osazonen erhältliche Abbildung ist daher praktisch farblos. Durch einige Oxydationsmittel können Osazone aber in die intensiv gefärbten Bis-Azoäthylen-Verbindungen übergeführt werden, was seit langem bekannt ist<sup>13)</sup>.



Glücklicherweise ist das in der Farbenphotographie zum Bleichen des bei der Farmentwicklung gebildeten Silbers verwendete Kaliumferricyanid ein besonders geeignetes Oxydationsmittel. In diesem Bleichbad wird das Osazonbild in ein intensiv gefärbtes, positives Farbstoffbild übergeführt, wenn die Osazone diffusionsfest in die photographische Schicht eingelagert wurden. Beim Einsatz von Osazonen des

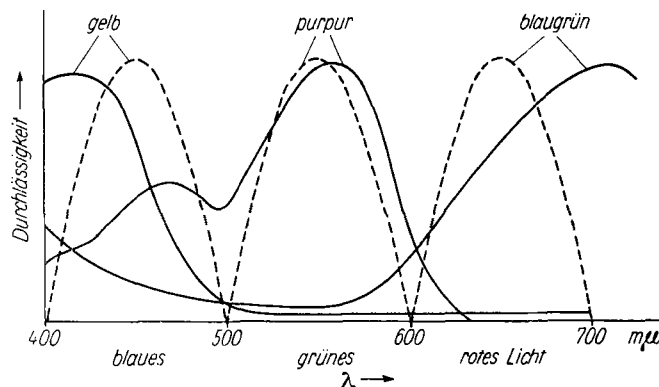


Typs XXIV erhält man gelbe bis orange Farbstoffbilder, die durch Verwendung substituierter oder vinyloger bzw. phenyloger Osazone tiefer farbig werden. Z. B. erhält man aus Osazonen des Typs XXV purpurfarbene Bilder.

Ein besonderes Interesse hat die Erzeugung positiver Farbstoffbilder bei der chromogenen Entwicklung zur Farbverbesserung mit sogenannten Farbmasken<sup>14)</sup>. Eine Farbmaste ist ein einem Farbnegativ zusätzlich zugeordnetes positives Farbbild, das die Aufgabe hat, die unerwünschten Nebenabsorptionen der Bildfarbstoffe zu kompensieren. Zum Verständnis der Wirksamkeit der Farbmaste sei folgendes eingeflochten:

<sup>12)</sup> P. W. Vittum, G. W. Sawdey, R. A. Herdle u. M. K. Scholl, J. Amer. chem. Soc. 72, 1533 [1950].  
<sup>13)</sup> H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2755 [1888].  
<sup>14)</sup> W. T. Hanson jr u. P. W. Vittum, Photogr. Soc. Amer. J. 13, 94 [1947]; O. Wahl, Angew. Chem. 64, 259 [1952]; E. Hellmig, Photogr. Korresp. 91, 51 [1955].

Bei der Herstellung farbenphotographischer Bilder werden in drei übereinander liegenden Schichten drei Farbstoffbilder in den subtraktiven Grundfarben Gelb, Purpur und Blaugrün erzeugt. Diese Farbstoffbilder sollen jeweils nur ein Drittel des sichtbaren Spektrums absorbieren. Ideale Farbstoffe sollten also die in Abb. 7 gestrichelten Absorptionskurven haben. In Wirklichkeit absorbieren die bei der chromogenen Entwicklung erhältlichen Farbstoffe sehr viel ungünstiger (Abb. 7, ausgezogene Kurven). Die drei



[A 72.7]

Abb. 7. Ideale (---) und tatsächliche (—) Absorptionskurven von Farbstoffen für die Farbphotographie

Farbschichten haben im Negativmaterial die Funktion, als Steuerorgane des weißen Kopierlichtes zu dienen. Dem Gelbbild des Negatives kommt die Aufgabe zu, den blauen Teil des Kopierlichtes je nach Farbdichte mehr oder weniger stark zu absorbieren und damit zu steuern, dem Purpurbild ist diese Aufgabe für den grünen Teil, dem blaugrünen Bild für den roten Teil des Kopierlichtes übertragen.

Der tatsächlich gebildete Purpurfarbstoff absorbiert aber nicht nur grünes, sondern auch blaues Licht. Infolge dieser Fehlabsorption steuert das aus ihm bestehende Farbstoffbild nicht nur das grüne Kopierlicht, wie es seine Aufgabe wäre, sondern auch z. T. das blaue Licht und führt damit eine Funktion aus, die dem Gelbbild zusteht. Anders ausgedrückt, das Bild aus dem Purpurfarbstoff besteht optisch aus zwei Teilen: dem erwünschten Purpurbild und einem unerwünschten Gelbbild. Die Folge ist eine Farbverfälschung in der Kopie. Das unerwünschte Gelbbild läßt sich auf einfache

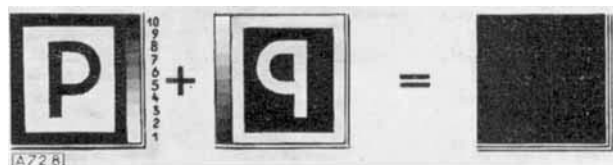


Abb. 8. Schematische Darstellung der Wirkung einer Farbmaste (nach E. Hellmig<sup>14)</sup>)

Weise löschen, wenn ein gleiches gelbfarbiges Bild, aber mit gegenläufigem Intensitätsverlauf konturengerecht addiert wird, wie es in Abb. 8 schematisch dargestellt ist.

Wenn wir also den drei negativen Farbbildern ein viertes positives gelbes Farbbild, wie es mit Osazonen erhältlich ist, entsprechend der Dichte der Fehlabsorptionen zuordnen, so können wir damit das unerwünschte Gelbbild in eine Fläche konstanter Dichte verwandeln. Diese kann mit einem Blaufilter beim Kopierprozeß herausgefiltert werden. Dieselbe Überlegung kann für die Fehlabsorption des Blaugrünfarbstoffes angestellt werden.

Daraus geht hervor, daß es mit Hilfe eines einzigen aus einem Osazon gebildeten, positiven Gelbfarbstoffbildes gelingt, ein Negativmaterial aufzubauen, welches sich so verhält, als ob es ein Purpur- und ein Blaugrünfarbstoffbild enthielte, die beide blaues Licht nicht absorbieren. Mit Osazonen des Typs XXV, die purpurfarbene Bilder ergeben, kann in analoger Weise die schädliche Grünabsorption des Blaugrünfarbstoffes kompensiert werden.

Es leuchtet ein, daß so eine exakte Steuerung des Kopierlichtes erreicht wird, die sich in einer augenfälligen Verbesserung der Farbwiedergabe der Kopie ausdrückt. Dieses neue Prinzip, Leukoverbindungen einzusetzen, die durch oxydierten Farmentwickler zerstört und im Laufe der Farb-

entwicklung ohne zusätzliche Bäder in das Farbstoffbild übergeführt werden, gestattet die Herstellung eines farbverbesserten Negativmaterials, ohne gegenüber dem nicht korrigierten eine Einbuße an Lichtempfindlichkeit in Kauf nehmen zu müssen<sup>15)</sup>.

## Experimenteller Teil

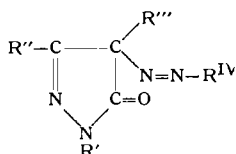
## Herstellung 4-substituierter Pyrazolone

Die 4-substituierten Pyrazolone wurden größtenteils nach Vorschriften der Literatur<sup>16)</sup> aus Phenylhydrazin und den entsprechenden  $\alpha$ -substituierten Acylessigestern hergestellt. Für das 1,3-Diphenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) konnte dabei der angegebene<sup>17)</sup> Fp 195°C nicht erreicht werden, obwohl unsere Präparate analyserein waren. Wir fanden Fp 122°C. Als wertvolle Ergänzung dieser Methode erwies sich die hydrierende Kondensation der in 4-Stellung nicht substituierten Pyrazolone mit Aldehyden bzw. Ketonen in Gegenwart von Raney-Nickel bei 80–120°C und 10–50 atm Wasserstoff<sup>18)</sup>.

## Herstellung der Azoverbindungen

### Methode A:

0,1 Mol Amin wird in 30 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser gelöst und bei 0 °C mit 0,1 Mol Na-Nitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Nach Zerstören der überschüssigen salpetrigen Säure mit einer 20-proz. Lösung von Amidosulfonsäure wird die Diazonium-



R'	R''	R'''	R <sup>IV</sup>	Methode	Ausb.	Fp [°C]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	58 %	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B	88 % roh	78–79
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A	—	86
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A	—	70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	87 % roh	59–60
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A	50 %	75–76
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	86 % roh	78
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Zers. b. Aufarb.		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B	81 % roh	68–70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B		97–99
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	m-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B		70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	B	81 % roh	96
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	B		75–82
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2)	93 % roh	102–103
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	90 % roh	79–80
			m-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A	73 % roh	75–76
			p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A	88 % roh	91

### Tabelle 1. Azoverbindungen

salzlösung innerhalb 15 min in eine auf 5 °C gekühlte Lösung von 0,1 Mol Pyrazolon in 500 ccm Methanol und 35 g Na-Acetat getropft, 15 min ohne weitere Kühlung gerührt und die Ausfällung durch Zusatz von Wasser vervollständigt, abgesaugt, auf der Nutsche salzfrei gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Zur Reinigung wurde in Methanol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen kristallisiert die Azoverbindung aus. Oder man löste in Dioxan, versetzte mit dem gleichen Volumen Petroläther (Kp 40–80 °C), filtrierte vom Ungelösten und fällte durch tropfenweise Zugabe von weiteren 8 Volumenteilen Petroläther in der Kälte.

### Methode B:

Die nach Methode A hergestellte Diazoniumsalzlösung wird bei 0 °C innerhalb 15 min in eine Lösung von 0,1 Mol Pyrazolon in 300 cm<sup>3</sup> Methanol und 360 cm<sup>3</sup> 3,3-proz. Sodalösung getropft und wie beschrieben aufgearbeitet.


## Herstellung der Osazone

### Methode A:

3 g Azopyrazolon wurden in 20 ccm Dimethylformamid gelöst, auf  $-5^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Stickstoff 5,0 ccm 50-proz. KOH unter Rühren zugegeben. Man entfernte die Kühlung und ließ die Temperatur auf  $25^{\circ}\text{C}$  ansteigen. Nach 1 h wurde mit 25 ccm Wasser versetzt und die Ausfällung durch Abkühlen auf  $0^{\circ}\text{C}$  vermehrt. Das Produkt wurde in Isopropanol gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und zur Kristallisation ins Eisbad gestellt.

### Methode B:

0,05 Mol Azopyrazolon wurden in 25 cm 10-proz. alkoholischer Natronlauge gelöst und 1 h auf 50 °C erwärmt, abgekühlt im Eisbad, abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert.

R'	R''	R'''	R <sup>IV</sup>	Method	Ausb.	Fp [°C]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	68 %	249
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A	73 %	212
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	A	58 %	140-141
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	B	50 %	116-117
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	43 %	150-152

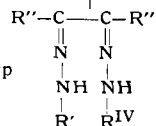


Tabelle 2. Osazone vom Typ

#### 4.4'-Bis-pyrazolonyl-Verbindungen aus Azo-pyrazolonen

3 g Azopyrazolon wurden in 30 ccm Methanol auf 50 °C bis zum Ende der Gasentwicklung erwärmt, kurz aufgeköcht, im Eisbad gekühlt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Zur Reinigung wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Herstellung des Bis-pyrazolons aus dem Pyrazolon und salpetriger Säure nach *Knorr*<sup>16)</sup>:

0,02 Mol des 4-substituierten Pyrazolons werden in 100 cem Methanol und 100 cem 2 n Schwefelsäure gelöst und bei 0 °C mit 0,02 Mol Natriumnitrit in 10 cem Wasser versetzt, 1 h gerührt, der Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

R'	R''	R'''	Fp [°C]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	161-163
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	203-204
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	116-117

$$\begin{array}{c}
 \text{R}'-\text{C}-\text{C}-\text{R}'' \\
 \parallel \quad \parallel \\
 \text{N} \quad \text{C=O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{N} \\
 | \\
 \text{R}'
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{R}'''-\text{C}-\text{C}-\text{R}'' \\
 \parallel \quad \parallel \\
 \text{O=C} \quad \text{N} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{N} \\
 | \\
 \text{R}'
 \end{array}$$

Tabelle 3. 4,4'-Bis-pyrazolonyl-Verbindungen

## Reduktive Spaltung des 1-Phenyl-3.4-dimethyl-4-azobenzol-pyrazolons-(5)

In eine Lösung von 4 g 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-5-pyrazolol in 40 ccm kaltem Eisessig trug man innerhalb 5 min bei Zimmertemperatur 6 g Zinkstaub ein. Nach weiteren 5 min versetzte man mit 200 ccm Eiswasser und 200 ccm 2 n Salzsäure und saugte von dem schmierigen Rückstand ab. Die Mutterlauge wurde mit 2 g 4-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm Methanol versetzt.

<sup>15)</sup> DAS 1083125 (11. 12. 1958/9. 6. 1960) Agfa Leverkusen, Erf.: W. Püschel, O. Wahl, W. Pelz, H. Schellenberger u. K. Löffler.

<sup>16)</sup> L. Knorr, *Liebigs Ann. Chem.* **238**, 162 [1887]; L. Knorr u. A. Blank, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 2052 [1884]; W. Wislicenus, H. Eichert u. M. Marquardt, *Liebigs Ann. Chem.* **436**, 93 [1924]; W. Dieckmann, *Liebigs Ann. Chem.* **377**, 27 [1901]; W. Beckh, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 3164 [1898].

<sup>17)</sup> H. Rupe u. B. Pieper, Helv. chim. Acta 12, 645 [1929].

<sup>18)</sup> DRP. 565799 (8. 9. 1931/24, 11. 1932) F. Hoffmann-La Roche und Co.; Frdl. Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. 19, 1184 [1932].

und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und nach dem Trocknen aus 80-proz. Methanol umkristallisiert. Ausbeute roh: 2,2 g = 71 %, Fp 154 °C.

Ein aus 4-Nitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin hergestelltes Vergleichspräparat schmilzt bei 157 °C und ergibt mit dem oben genannten Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

**Reduktive Spaltung von 1.3-Diphenyl-4-methyl-4-azo-(4'-chlorbenzol)-pyrazolon-(5).**

4 g dieser Verbindung wurden in 40 ccm Eisessig suspendiert und im Verlauf von 5 min mit 5 g Zinkstaub versetzt. Man rührte 5 min und saugte den Zinkstaub ab. In die Saugflasche legte man 200 ccm Eiswasser und 20 ccm 2 n Salzsäure vor. Der Rückstand wurde einmal mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen. Beim Einlaufen in die verdünnte Säure fiel ein flockiger Niederschlag aus, den man absaugte, gut mit Wasser auswusch und im Vakuum erst bei Zimmertemperatur und dann bei 70 °C trocknete. Ausbeute roh: 1,9 g = 75 %, umkristallisiert aus Ligroin Fp 120 °C.

Das Produkt ist identisch mit 1.3-Diphenyl-3-methylpyrazolon-(5), das bei 122 °C schmilzt und bei der Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Die Mutterlauge versetzte man mit 100 ccm Wasser, ließ über Nacht stehen, filtrierte von einem geringfügigen schmierigen Niederschlag ab und versetzte mit 1,8 g 4-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm Methanol. Nach einigem Stehen schied sich das Nitrophenylhydrazon des 4-Chlorphenylhydrazins ab. Ausbeute roh: 2,1 g = 79 %, umkristallisiert aus 75-proz. Methanol, Fp 159 °C.

Ein aus 4-Nitrobenzaldehyd und 4-Chlorphenylhydrazin hergestelltes Vergleichspräparat schmilzt bei 160 °C und ergab keine Schmelzpunktsdepression.

**Oxydative Kupplung mit p-Diäthylaminoanilin\*)**

Eine Lösung von 3,4 g AgNO<sub>3</sub> in 50 ccm Wasser wurde unter Rühren bei Raumtemperatur zu der Lösung von 0,3 g Gelatine und 1,2 g NaCl in 50 ccm Wasser gegossen, dann die Lösung von 4,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 3,5 g des Osazons aus Diacetyl und m-Carboxyphenylhydrazin zugegeben und in diese Suspension 2,6 g p-Diäthylaminoanilinsulfat in 100 ccm Wasser getropft, 0,5 h gerührt, vom Silber abgesaugt und das Filtrat mit 20-proz. HCl vorsichtig kongosauer gemacht, der gebildete Niederschlag abgesaugt und dreimal aus Methanol umkristallisiert. Fp 222 °C = Mischschmelzpunkt mit Diacetyl-mono-m-carboxy-phenylhydrazon (XVI).

In einem anderen Versuch wurde das Filtrat mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und mit Essigester extrahiert. Beim Einengen des Extraktes im Vakuum wurde eine rotbraune Substanz erhalten, die beim Stehen in kurzer Zeit in ein schwarzes Harz überging und beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure wieder das Monohydrazon bildete.

*Dr. O. Wahl möchten wir für das rege Interesse und für die wertvolle Unterstützung, die er dieser Arbeit entgegengebracht hat, unseren besten Dank aussprechen. Prof. Dr. M. Pestemer danken wir für die Aufnahme und Deutung der Spektren.*

Eingegangen am 28. Juli 1950 [A 72]

\*) Experimentell bearbeitet von Dr. H. Grabhöfer.

## 2.3-Disubstituierte Chinoxaline, eine Gruppe neuer Pflanzenschutzmittel

Von Dr. K. SASSE, Dr. habil. R. WEGLER, Prof. Dr. G. UNTERSTENHÖFER und Dr. F. GREWE

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium und Biologisches Institut der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der 2.3-disubstituierten Chinoxaline wurde eine völlig neuartige, biologisch hochaktive Wirkstoffgruppe entdeckt. Unter etwa 320 bisher synthetisierten und biologisch geprüften Verbindungen dieser Art zeichnen sich insbesondere die Kohlensäurederivate des 2.3-Dimercapto-chinoxalins durch eine hohe Wirksamkeit gegenüber Spinnmilben und Mehltäupilzen aus. Für den Einsatz in der Praxis wurden das Chinoxalin-2.3-trithiocarbonat (Eradex) und das 6-Methyl-2.3-dithiolcarbonat als besonders aussichtsreich befunden. Eradex wirkt in gleicher Weise gegen normal sensible und resistente Spinnmilben; es ist gut pflanzenverträglich und für Warmblüter und Nutzinsekten völlig ungiftig, so daß mit seiner Hilfe das an Bedeutung ständig zunehmende Problem der Spinnmilbenresistenz erfolgreich angegangen werden kann.

### Einleitung

Die zunehmende Intensivierung der Landwirtschaft fordert eine ständige Verbesserung der Mittel zur Bekämpfung pflanzenschädigender Kleinlebewesen. Durch die einseitige Bewirtschaftung der Kulturf Flächen breiten sich spezielle Schädlinge in vermehrter Menge aus, zu deren Beseitigung die bisher angewandten Bekämpfungsmethoden entweder infolge zu geringer Wirkungshöhe oder wegen Resistenzbildung nicht ausreichen. Die Pflanzenschutzforschung ist daher bestrebt, aus wirkungsmäßig bekannten chemischen Stoffklassen besser oder selektiver wirkende Vertreter aufzufinden oder neue Stoffgruppen zu entdecken, die sich bezüglich ihres Angriffspunktes im physiologischen Geschehen von Tier und Pflanze von bekannten Pflanzenschutzmitteln unterscheiden.

Ein akutes Problem stellt die Bekämpfung der in verschiedenen Arten auftretenden Spinnmilben dar. Diese besaßen bis vor wenigen Jahren, gemessen an dem durch sie verursachten Schaden, für den Pflanzenschutz nur eine untergeordnete Bedeutung, zumal sie bei der Anwendung von Insektiziden, insbesondere solchen aus der Reihe der Phosphorsäureester, gemeinsam mit den Schadinsek-

ten ausreichend unter Kontrolle gehalten werden konnten. Infolge der in letzter Zeit ständig zunehmenden Resistenz gegenüber den bisher verwendeten Präparaten gehören sie jedoch heute in den großen Obstanbaubetrieben zu den am meisten zu beachtenden Schädlingen. Eine ähnliche Entwicklung zeichnet sich in den ebenfalls durch Spinnmilben gefährdeten Wein-, Hopfen-, Baumwoll-, Citrus- und Zierpflanzenkulturen ab.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Spinnmilben nicht nur gegen Phosphorsäureester, sondern auch gegen chemisch völlig anders gebaute, spezifisch wirkende Acaricide in wenigen Jahren resistente Formen hervorbrachten. Diese Entwicklung wird offensichtlich durch die dichte Generationenfolge und die dadurch erfolgende schnelle Auslese stabiler Individuen besonders begünstigt. Die Pflanzenschutzmittelforschung steht hier also möglicherweise vor einer ständig neuen Aufgabe, nämlich laufend neue, wirksame Präparate mit andersartigem Wirkungsmechanismus aufzufinden zu müssen.

Als phosphor-freie Acaricide sind bisher vor allem Verbindungen bekannt geworden, die a) eine gewisse Verwandtschaft zum DDT besitzen, b) solche, die zwei aromatische, meist halogen-substituierte Ringe über eine schwefel-haltige Brücke miteinander verbunden enthalten, c) Nitrophenol-Abkömmlinge und d) Arylhydrazin-Derivate. Gemeinsame chemische Merkmale oder besonders ausgeprägte reaktive Molekülteile, die gewisse Rückschlüsse auf den Wirkungsmechanismus zuließen, besitzen diese